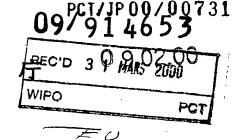
日本国特許

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1999年12月17日

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許願第358615号

三洋電機株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office

近 藤 隆



特平11-358615

【書類名】

特許願

【整理番号】

NAA0991132

【提出日】

平成11年12月17日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

砂川 拓也

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

藤本 洋行

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

大下 竜司

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】

000001889

【氏名又は名称】

三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】

100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】

100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

平成11年特許願第 52741号

【出願日】

平成11年 3月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

026402

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書

【包括委任状番号】 9206959

【プルーフの要否】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、

リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記第一酸化物が、リチウムーマンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第二酸化物が、リチウムーニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記第一酸化物が、組成式 $Li_XMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ (M1 はA1、Co、Ni、Mg、Fe からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \le x \le 1$. 2、 $0 < y \le 0$. 1、-0. $2 \le z \le 0$. 2)で表されるリチウムーマンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記第二酸化物が、組成式 $Li_aM2_bNi_cCo_dO_2$ (M2はA1、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、Loo<a<1. 3、0. $02 \le b \le 0$. 3、0. $02 \le d/(c+d) \le 0$. 9、b+c+d=1)で表されることを特徴とする請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5 】 前記第一酸化物の組成式 Li_{X} Mn_{2-y} Ml_{y} O_{4+z} において、Ml Ml Ml

【請求項 6 】 前記第二酸化物の組成式 Li_{a} $\text{M } 2_{b}$ $\text{N } i_{c}$ $\text{C } \circ_{d}$ O_{2} において、M 2 が M n であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記第二酸化物の組成式 Li_a Mn_b Ni_c Co_d O_2 において、 $0.1 \leq d / (c+d) \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項6に記載の非

水電解質二次電池。

【請求項8】 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量 比20:80~80:20で混合されていることを特徴とする請求項1~7のい ずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 前記第一酸化物の平均粒径が5~30μmであることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 前記第二酸化物の平均粒径が3~15μmであることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、

リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物と、

リチウムと、コバルトと、酸素とから構成されるか、あるいはリチウムと、コバルトと、コバルトとは異なる金属と、酸素とから構成され、前記第一酸化物及び第二酸化物とは異なる第三酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項12】 前記第一酸化物が、リチウムーマンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第二酸化物が、リチウムーニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第三酸化物が、リチウムーコバルト複合酸化物または該リチウムーコバルト複合酸化物のコバルトの一部を他の元素で置き換えた酸化物であることを特徴とする請求項11に記載の非水電解質二次電池。

【請求項13】 前記第一酸化物が、組成式 $\text{Li}_X \text{Mn}_{2-y} \text{M1}_y \text{O}_{4+z}$ (M 1はA1、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ0 \leq x \leq 1.2、0<y \leq 0.1、-0.2 \leq z \leq 0.2) で表されるリチウムーマンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項11または12に記載の非水電解質二次電池。

【請求項14】 前記第二酸化物が、組成式 Li_a M 2_b N i_c Co $_d$ O $_2$ (M204A1、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素で

あり、且つ0 < a < 1. 3、0. $0.2 \le b \le 0$. 3、0. $0.2 \le d$ / (c+d) ≤ 0 . 9、b+c+d=1)で表されることを特徴とする請求項 $1.1 \sim 1.3$ のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項15】 前記第三酸化物が、組成式 Li_{e} M 3_{f} C \circ_{1-f} O $_{2}$ (M3 はA1、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且0O<e<1. 3、0 \leq f \leq 0. 4) で表されることを特徴とする請求項 $11\sim14$ のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項16】 前記第一酸化物の組成式 $\text{Li}_X \text{Mn}_{2-y} \text{Ml}_y \text{O}_{4+z}$ において、MlがAl、Mgの少なくとも1種であることを特徴とする請求項13に記載の非水電解質二次電池。

【請求項17】 前記第二酸化物の組成式 $\text{Li}_{\mathbf{a}}$ $\text{M}_{\mathbf{b}}$ $\text{Ni}_{\mathbf{c}}$ $\text{Co}_{\mathbf{d}}$ $\text{O}_{\mathbf{2}}$ において、 $\text{M}_{\mathbf{2}}$ が $\text{M}_{\mathbf{n}}$ であることを特徴とする請求項14に記載の非水電解質二次電池

【請求項18】 前記第二酸化物の組成式 $\text{Li}_{\mathbf{a}}$ $\text{Mn}_{\mathbf{b}}$ $\text{Ni}_{\mathbf{c}}$ $\text{Co}_{\mathbf{d}}$ $\text{O}_{\mathbf{2}}$ において、 $0.1 \leq \mathbf{d}$ \mathbf{d} \mathbf{d}

【請求項19】 前記第三酸化物が、組成式 Li_{e} M3 $_{f}$ Co $_{1-f}$ O $_{2}$ (M3 はMg、 Ti_{f} からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ0<e<1.3、0.02 \leq f \leq 0.2)で表されることを特徴とする請求項15に記載の非水電解質二次電池。

【請求項20】 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とが、重量比で(第一酸化物): (第二酸化物+第三酸化物) = 20:80~80:20で混合されていることを特徴とする請求項11~19のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項21】 前記混合物における、前記第二酸化物と第三酸化物とが、重量比で(第二酸化物):(第三酸化物)=90:10~10:90で混合されていることを特徴とする請求項20に記載の非水電解質二次電池。

【請求項22】 前記第一酸化物の平均粒径が5~30μmであることを特徴とする請求項11~21のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項23】 前記第二酸化物の平均粒径が3~15μmであることを特徴とする請求項11~22のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項24】 前記第三酸化物の平均粒径が3~15μmであることを特徴とする請求項11~23のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池に係わり、詳しくはサイクル後の負荷特性の向上を目的とした、正極材料の改良に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、金属リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、若しくは 炭素材料などを負極活物質とし、リチウムー遷移金属複合酸化物を正極材料とす る非水電解質電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

[0003]

上記リチウムー遷移金属の複合酸化物の中においても、リチウムーコバルト複合酸化物($LiCoO_2$)、リチウムーニッケル複合酸化物($LiNiO_2$)、リチウムーマンガン複合酸化物($LiMn_2O_4$)などを正極活物質として用いれば 4 V級の高い放電電圧が得られ、特に電池のエネルギー密度を高めることが可能となる。

[0004]

ところで、上述の正極材料に用いる複合酸化物の中でも、原料の価格及び原料の供給安定性の観点から、スピネル構造を有するリチウムーマンガン複合酸化物 $(LiMn_2O_4)$ が有望視されている。

[0005]

しかし、このリチウムーマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)を、正極材料に使用するにあたっては、未だ改良の余地がある。即ち、このスピネル型の複合酸化物は、スピネル構造を有しない、リチウムーコバルト複合酸化物やリチウムーニッケル複合酸化物と比べて、充放電サイクルの進行に伴う容量の低下が大き

特平11-358615

いからである。

[0006]

この問題を解決するため、例えば、M.Wakihara氏等から、スピネル構造を有するリチウムーマンガン複合酸化物($LiMn_2O_4$)のMn原子を、Co、Cr、Niなどの異種元素で一部置換し、結晶構造を強化することによりサイクル特性を改善できることが報告されている〔J.Electrochem.Soc.,vol.143,No.1,p178 (1996) 参照〕。

[0007]

しかし、このような置換を行った場合でも、サイクル特性の改善は十分ではなかった。、この理由は、スピネル構造を有するリチウムーマンガン系複合酸化物が、二次電池の充放電の度に膨張収縮を繰り返し、これに伴い活物質粒子も膨張収縮を繰り返す。このため、正極の強度が低下し、活物質粒子と導電剤粒子の接触が不十分になり、正極の利用率が低下したり、あるいは正極合剤が集電体から剥離するなどの問題が発生するためである。

[0008]

そこで、例えば特開平8-45498号公報において、リチウムーマンガン複合酸化物がリチウムイオンを挿入する際に結晶が膨張するのに対しリチウムーニッケル系複合酸化物は逆に収縮することに着目し、リチウムーマンガン複合酸化物とリチウムーニッケル系複合酸化物を混合することにより、正極合剤全体での膨張・収縮を抑制することが提案されている。

[0009]

また、特開平11-3698号公報及び特開平11-54122号公報において、リチウムーコバルト複合酸化物がリチウムーマンガン複合酸化物よりも高い電子伝導性を有することに着目し、リチウムーニッケル複合酸化物とリチウムーコバルト複合酸化物とリチウムーニッケル複合酸化物を混合することにより、正極合剤全体での電子伝導性を向上させ、サイクル特性を向上させることが提案されている。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述の混合により改良を行ったとしても、サイクル特性を改善する余地がある。そこで本発明者らは、スピネル構造を有するリチウムーマンガン複合酸化物とリチウムーニッケル系複合酸化物を混合した正極材料(活物質)のサイクルに伴う容量の低下について検討したところ、サイクルの経過に伴い負荷特性が低下していることが判った。つまり、負荷特性が低下するために、初期容量とサイクル後の容量を1C放電のような比較的大きな電流で測定すると、サイクルに伴う容量低下が発生していた。

[0011]

本発明の目的は、容量維持率が高くサイクル特性の良好な非水電解質二次電池を提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の局面に従う非水電解質二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

[0013]

以下、本発明の第1の局面について説明する。

第一酸化物として、具体的には、リチウムーマンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。第二酸化物として、具体的には、リチウムーニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。

[0014]

スピネル構造を有するリチウムーマンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の 元素で置き換えた第一酸化物と、リチウムーニッケル複合酸化物のニッケルの一 部をコバルトと他の元素で置き換えた第二酸化物を用いることにより、サイクル の経過に伴う負荷特性の低下を抑制することができる。この第1の理由としては 、それぞれ異種元素を固溶させることにより、第一酸化物及び第二酸化物の活物 質の電子状態が変化し、活物質全体の電子伝導性が向上したためと考えられる。 また第2の理由としては、リチウムイオンの挿入により結晶が膨張するリチウム ーマンガン系複合酸化物と、リチウムイオンの挿入により結晶が収縮するリチウ ムーニッケルーコバルト系複合酸化物を用いているので、サイクルの経過に伴う 第一酸化物と第二酸化物の粒子間の接触が安定に維持されるためと考えられる。

[0015]

ここで、前記第一酸化物としては、スピネル構造を有する組成式 $L_{i\chi}^{Mn}_{2-y}$ $M_{i\chi}^{O}_{4+z}$ (M1はA1、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される 少なくとも1種の元素であり、且つ0 \leq x \leq 1.2、0<y \leq 0.1、-0.2 \leq z \leq 0.2) で表されるリチウムーマンガン系複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、組成式 $L_{i\chi}^{Mn}_{2-y}^{O}_{4+z}$ におけるM1としてはA1、Mgの少なくとも1種が好適である。

[0016]

一方、前記第二酸化物としては、組成式 $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ (M2はA1、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ0<a<1、3、0、02 \leq b \leq 0、3、0、02 \leq d/(c+d) \leq 0、9、b+c+d=1)で表される複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、M2をMnとし、組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ において0、1 \leq d/(c+d) \leq 0、5となる第二酸化物が最適である。

[0017]

そして前記混合物において、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比で20:80~80:20とするのが、高容量を維持できるという観点から最適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がより向上し、第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。

[0018]

また上記第一酸化物であるリチウム-マンガン系複合酸化物の平均粒径は5~30μm、上記第二酸化物であるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物の平均粒径は3~15μmであることが好ましく、最も好ましいのはこれらの組み

合わせである。尚、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましい。粒径が上記の範囲にある場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺され各複合酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。ここで平均粒径は、正極活物質または正極合剤を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、100μm四方に含まれる活物質粒子中の5個の粒子の長手方向の大きさを測定し、全粒子の大きさの平均として求めた。

上述の各構成により、充放電サイクルの経過によっても負荷特性が低下しない 信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

[0019]

本発明の第2の局面に従う非水電解質二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物と、リチウムと、コバルトと、酸素とから構成されるか、あるいはリチウムと、コバルトと、コバルトとは異なる金属と、酸素とから構成され、前記第一酸化物及び第二酸化物とは異なる第三酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

[0020]

以下、本発明の第2の局面について説明する。

第一酸化物及び第二酸化物としては、本発明の第1の局面における第一酸化物 及び第二酸化物を用いることができる。

[0021]

第三酸化物として、具体的には、リチウムーコバルト複合酸化物または該リチウムーコバルト複合酸化物のコバルトの一部を他の元素で置き換えた酸化物が挙 げられる。

[0022]

第2の局面においても、第1の局面と同様の第一酸化物及び第二酸化物を用い

ているので、第1の局面と同様の理由により、サイクルの経過に伴う負荷特性の 低下を抑制することができる。

[0023]

第2の局面においては、さらに第三酸化物を第一酸化物及び第二酸化物に混合して用いている。第三酸化物の電子伝導性は、第一酸化物及び第二酸化物の電子伝導性よりも高いため、さらにサイクルに伴う負荷特性の低下を防ぐことができる [M.Menetrier et al, "The Second Japan-France Joint Seminar on Lithium Batteries, November 23-24,1998, Morioka, Japan", p.83参照]。

[0024]

前記第三酸化物としては、組成式 $L_{ie}M_{3f}C_{01-f}O_{2}$ (M3はA1、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ0く e<1. 3、 $0 \le f \le 0$. 4) で表される複合酸化物を例示することができる。 そして、この中でも、M3をMg、Tiの少なくとも1種とし、組成式 $L_{ie}M_{3f}C_{01-f}O_{2}$ において0. $0 2 \le f \le 0$. 2となる第三酸化物が好適である。 [0025]

そして前記混合物において、前記第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とを、 重量比で(第一酸化物): (第二酸化物+第三酸化物) = 20:80~80:2 0とするのが、高容量を維持できるという観点から好適である。この範囲にある 場合に、全体の電子伝導性がより向上し、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物 の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性 の低下が抑制される。

[0026]

さらに前記混合物における、前記第二酸化物と第三酸化物とを、重量比で(第二酸化物): (第三酸化物) = 90:10~10:90とするのが、高容量を維持できるという観点から最適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がさらに向上し、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下がさらに抑制される。

[0027]

また上記第一酸化物であるリチウム-マンガン系複合酸化物の平均粒径は5~30μm、上記第二酸化物であるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物の

平均粒径は3~15μm、上記第三酸化物であるリチウムーコバルト系複合酸化物の平均粒径は3~15μmであることが好ましく、最も好ましいのはこれらの組み合わせである。尚、第一酸化物の粒径が、第二酸化物及び第三酸化物の粒径よりも大きいほうが好ましい。粒径が上記の範囲にある場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺され各複合酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。ここで平均粒径は、本発明の第1の局面と同様にして求めることができる。

[0028]

上述の各構成により、充放電サイクルの経過によっても負荷特性が低下しない 信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

以下、本発明の第1の局面及び第2の局面に共通する事項について、「本発明」として説明する。

[0029]

本発明に使用する正極材料以外の他の電池材料については、非水電解質二次電 池用として、従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

そして、負極材料としては、リチウム金属、または、リチウムを吸蔵放出可能な物質であるリチウムーアルミニウム合金、リチウムー鉛合金、リチウムー錫合金などのリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 SnO_2 、SnO、 TiO_2 、 Nb_2O_3 などの電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

[0030]

また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)等の高沸点溶媒や、これらとジメチルカーボネート(DMC)、ジエチレンカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(EMC)、1,2 ージエトキシエタン(DEE)、1,2ージメトキシエタン(DME)、エトキシメトキシエタン(EME)などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

[0031]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に より何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更 して実施することが可能なものである。

[0032]

以下の実験1~実験3は、本発明の第1の局面に従う実施例を示している。

く実験1>

この実験1では、正極材料の種類を代えて、電池を作製しその特性を比較した

[0033]

(実施例)

[0034]

また、LiOHと硝酸ニッケル($Ni(NO_3)_2$)と硝酸コバルト($Co(NO_3)_2$)と硝酸マンガン($Mn(NO_3)_2$)とを、LiとNiとCoとMnが1:0. 6 : 0. 3:0. 1のモル比となるように混合した後、酸素雰囲気中で 750でで 2 0 時間熱処理後、粉砕し、平均粒径 10μ mの組成式 $LiNi_{0.6}CO_{0.3}Mn_{0.1}O_2$ で表されるリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物(第二酸化物)を得た。

[0035]

このようにして得られた第一酸化物と第二酸化物とを、重量比で1:1となるように混合して、正極材料(正極活物質)とした。

この正極活物質の粉末90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合してス

ラリーを調整した。このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法 により塗布して活物質層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、正極を 作製した。

[0036]

次に、天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液と を混合し炭素スラリーを調整した。この炭素スラリーを銅箔の両面にドクターブ レード法により塗布して炭素層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、 負極を作製した。

[0037]

そして、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、1モル/リットルのLi PF_6 を溶かして調製したものを用いた。

[0038]

上記の正極、負極及び非水系電解液を用いて、AAサイズの非水系電解質二次電池(電池寸法:直径14mm;高さ50mm、公称容量580mAh)の本発明電池Aを作製した。尚、セパレータとしてポリプロピレン製の微多孔膜を用いている。

[0039]

(比較例1)

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウムーマンガン系複合酸化物 (第一酸化物) のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X1を作製した。

[0040]

(比較例2)

上記実施例の正極において、正極活物質として LiMn_2O_4 で表されるリチウムーマンガン複合酸化物(スピネルマンガン)のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X2を作製した。

[0041]

(比較例3)

特平11-358615

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウムーニッケルーコバルト 系複合酸化物(第二酸化物)のみを用いたこと以外は上記本発明電池Aと同様に して、比較電池X3を作製した。

[0042]

(比較例4)

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式LiMn₂O₄ で表されるリチウムーマンガン複合酸化物(スピネルマンガン)を用いること以外は実施例1と同様にして、比較電池X4を作製した。

[0043]

(比較例5)

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ で表されるリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物を用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X5を作製した。

[0044]

上述のとおり、作製した電池の正極材料を、表1に示しておく。

[0045]

【表1】

電池種	正極材料		
本発明電池A	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄ LiNi _{0.6} Co _{0.3} Mn _{0.1} O ₂		
比較電池 X 1	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄		
比較電池 X 2	LiMn ₂ O ₄		
比較電池 X 3	LiNi _{0.6} Co _{0.3} Mn _{0.1} O ₂		
比較電池 X 4	Li M n 2 O 4 Li N i 0. 6 C O 0. 3 M n 0. 1 O 2		
比較電池 X 5	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄ LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂		

[0046]

(充放電試験)

次に上記のようにして作製した本発明電池A及び比較電極 $X1\sim X5$ の各電池を、それぞれ室温(25 $\mathbb C$)にて、1 $\mathbb C$ に相当する電流値である580 $\mathbb M$ $\mathbb C$ $\mathbb C$

[0047]

次いで上記と同様の充電を行った後、0.2 Cに相当する電流値である116 m A で 2.75 V まで定電流を行い、このときの放電容量を0.2 C 容量 B_1 とした。

[0048]

次に1 C容量を測定する際の充放電を1 サイクルとして2 O O サイクル充放電を行い、2 C容量 B 200 を求めた。そして2 O O サイクル後の1 C容量維持率200 A 1 、1 C C容量 A 200 C C容量

量維持率B₂₀₀/B₁ を求めた。

[0049]

この結果を、図1に示す。

尚、この結果において、1 C容量維持率と0.2 C容量維持率の差が大きいほど、サイクルにより負荷特性が低下していることを示している。

[0050]

比較電池X1 と比較電池X2 の対比から、第一酸化物であるリチウムーマンガン複合酸化物(Li Mn₂O₄)に異種元素(A1)を固溶させることにより、1 C容量維持率、0.2 C容量維持率共に改善されることが判る。これは第一酸化物に異種元素を固溶させることにより結晶構造が強化され、充放電に伴う結晶構造の劣化が抑制されたためである。

[0051]

また比較電池 X 3 ~比較電池 X 5 と、比較電池 X 1 及び比較電池 X 2 との対比から、正極において、 $LiMn_2O_4$ に $LiNi_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1}O_2$ や $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ を、また $LiMn_{1.95}Al_{0.05}O_4$ に $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも1 C容量維持率、0.2 C容量維持率共に改善されることが判る。これはリチウムーマンガン系複合酸化物とリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う合剤全体の膨張収縮を抑制できたためである。

[0052]

また、本発明電池Aと比較電池X3~X5の比較から、 $LiMn_{1.95}Al_{0.05}O_4$ に $LiNi_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1}O_2$ を混合することにより1C容量維持率及び0.2C容量維持率が大きく改善され、また1C容量維持率と0.2C容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これはリチウムーマンガン系複合酸化物とリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物それぞれに異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物からなる活物質の電子状態が変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触が安定に維持されたためと考えられる。

[0053]

上記の例では、異種元素を固溶させた第一酸化物として組成式 $LiMn_{1.95}A$ $1_{0.05}O_4$ の酸化物を用いたが、組成式 $Li_XMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ (M1はA1、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 \le x \le 1$. 2、 $0 < y \le 0$. 1、-0. $2 \le z \le 0$. 2) で表されるリチウムーマンガン系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

[0054]

また、一方、上記の例では異種元素を固溶させたリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物(第二酸化物)として、組成式 $LiNi_{0.6}^{Co}O_{0.3}^{Mn}O_{0.1}^{O_2}$ のものを用いたが、 $Li_aM2_bNi_cCo_dO_2$ (M2はA1、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ0<a<1. 3、0. 02 \leq b \leq 0. 3、0. 02 \leq d/(c+d) \leq 0. 9、b+c+d=1)で表されるリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

[0055]

<実験2>

この実験2では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の添加、含有比率 を変化させて、電池の特性を比較した。

[0056]

実施例の本発明電池Aにおいて、第一酸化物と第二酸化物との重量混合比を10:90、20:80、80:20、90:10と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池B1~B4を作製した。そして、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図2に示す

[0057]

この図2には、上記実験1で使用した電池A(第一酸化物の重量:第二酸化物の重量=50:50)の結果も併記してある。

図2の結果から、上記混合物中のリチウム-マンガン系複合酸化物即ち第一酸

化物の混合比が20~80重量%である場合に、1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは第一酸化物の混合比が上記の範囲にある場合に、サイクルの経過に伴う第一酸化物と、第二酸化物であるリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物の粒子同志の接触をより安定に維持できたためであると考えられる。

[0058]

<実験3>

この実験3では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の平均粒径を変化 させて、電池の特性を比較した。

[0059]

上述の本発明電池Aにおいて、第一酸化物及び第二酸化物を合成する際の粉砕工程を制御することにより、表2に示した粒径を有する正極材料を得ること以外は、上記実施例と同様にして、電池C1~電池C8を作製した。

[0060]

【表2】

	第一酸化物の粒径	第二酸化物の粒径
電池 С 1	1 5 μ m	2 μ m
電池 C 2	15μm	3 μ m
電池A	1 5 μ m	10μm
電池 C 3	1 5 μ m	1 5 μ m
電池С4	15μm	20μm
電池C5	3 μ m	1 0 μ m
電池 C 6	5 μ m	1 0 μ m
電池C7	3 O μ m	1 0 μ m
電池C8	3 5 μ m	1 0 μ m

[0061]

そして、上記電池C1~C8を用いて、上記実験1の場合と同様に、1C容量

維持率と0.2 C容量維持率を測定した。その結果を、図3に示す。この表には、上述した実験1で準備した本発明電池Aのデータも併せて示してある。

[0062]

図3の結果から、リチウムーマンガン系複合酸化物からなる第一酸化物の平均 粒径が $5\sim30\mu$ mの範囲、リチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物である 第二酸化物の平均粒径が $3\sim15\mu$ mの範囲にある場合に、特に1 C容量維持率及び0.2 C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。

[0063]

特に各複合酸化物の平均粒径が上記範囲に含まれている場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり、正極合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺されるため電池C2、A、C3、C6、C7の特性が良好であると考えられる。

また、電池C2、A、C7と、電池C3、C6の比較から、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましいことがわかる。

[0064]

以下の実験4~実験7は、本発明の第2の局面に従う実施例を示している。

<実験4>

この実験4では、正極材料の種類を代えて、電池を作製しその特性を比較した

[0065]

(実施例)

上記実験1と同様にして、第一酸化物及び第二酸化物を得た。

第三酸化物については、LiOHと硝酸コバルト $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ と硝酸マグネシウム $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ とを、LibCobMgが1:0.9:0.1のモル比となるように混合した後、乾燥空気中で750で20時間熱処理後、粉砕し、平均粒径 10μ mの $\text{LiCo}_{0.9}$ Mg $_{0.1}$ O $_2$ で表されるリチウムーコバルト系複合酸化物(第三酸化物)を得た。

[0066]

このようにして得られた第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とを、重量比で 1:0.5:0.5となるように混合して、正極材料(正極活物質)とした。 この正極活物質を用いて、上記実験1と同様にして正極を作製した。

[0067]

負極及び非水電解液は、上記実験1と同様にして作製した。

得られた正極、負極及び非水電解液を用いて、上記実験1と同様にして、本発 明電池Dを作製した。

[0068]

(比較例 6)

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウムーマンガン系複合酸化物 (第一酸化物) とリチウムーコバルト系複合酸化物 (第三酸化物) とを、重量比で1:1となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y1を作製した。

[0069]

(比較例7)

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウムーマンガン系複合酸化物 (第一酸化物) のみを用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y2を作製した。

[0070]

(比較例8)

上記実施例の正極において、正極活物質としてLiMn₂〇₄ で表されるリチウムーマンガン複合酸化物(スピネルマンガン)のみを用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y3を作製した。

[0071]

(比較例9)

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウムーニッケルーコバルト 系複合酸化物(第二酸化物)のみを用いたこと以外は上記本発明電池Dと同様に して、比較電池Y4を作製した。

[0072]

(比較例10)

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウムーコバルト系複合酸化物 (第三酸化物) のみを用いたこと以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y5を作製した。

[0073]

(比較例11)

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式LiMn₂O₄で表されるリチウムーマンガン複合酸化物(スピネルマンガン)を用い、リチウムーマンガン複合酸化物(第一酸化物)とリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物(第二酸化物)とを、重量比で1:1となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y6を作製した。

[0074]

(比較例12)

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂で表されるリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物を用い、リチウムーマンガン系複合酸化物(第一酸化物)とリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物(第二酸化物)とを、重量比で1:1となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y7を作製した。

[0075]

(比較例13)

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式LiMn₂O₄で表されるリチウムーマンガン複合酸化物(スピネルマンガン)を用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y8を作製した。

[0076]

(比較例14)

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式 $LiNi_{0.8}C\circ_{0.2}O_2$ で表されるリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物を用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y9を作製した。

[0077]

なお、比較電池Y2、Y3、Y4、Y6、及びY7は、それぞれ実験1における比較電池X1、X2、X3、X4、及びX5と同じ電池である。

上記の通り作製した電池の正極材料を表3に示す。なお、表3においては上記 実験1における本発明電池Aも併せて示している。

[0078]

【表3】

電池種	正極材料
本発明電池D	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄
	Li Ni _{0.6} Co _{0.3} Mn _{0.1} O ₂ Li Co _{0.9} Mg _{0.1} O ₂
本発明電池A	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄ LiNi _{0.6} Co _{0.3} Mn _{0.1} O ₂
比較電池 Y 1	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄ LiCo _{0.9} Mg _{0.1} O ₂
比較電池 Y 2	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄
比較電池 Y 3	LiMn ₂ O ₄
比較電池 Y 4	LiNi _{0.6} Co _{0.3} Mn _{0.1} O ₂
比較電池 Y 5	LiCo _{0.9} Mg _{0.1} O ₂
比較電池 Y 6	LiMn ₂ O ₄ LiNi _{0.6} Co _{0.3} Mn _{0.1} O ₂
比較電池Y7	LiMn _{1. 95} Al _{0. 05} O ₄ LiNi _{0. 8} Co _{0. 2} O ₂
比較電池 Y 8	LiMn ₂ O ₄
	LiNi _{0.6} Co _{0.3} Mn _{0.1} O ₂ LiCo _{0.9} Mg _{0.1} O ₂
比較電池 Y 9	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄ LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ LiCo _{0.9} Mg _{0.1} O ₂

[0079]

(充放電試験)

上記のようにして作製した本発明電池D及びA並びに比較電池Y1~Y9の各電池について、上記実験1と同様に充放電試験を行い、1C容量維持率及び0. 2C容量維持率を求めた。

この結果を、図4に示す。

[0080]

比較電池Y2と比較電池Y3の対比から、第一酸化物であるリチウムーマンガン複合酸化物($LiMn_2O_4$)に異種元素(A1)を固溶させることにより、1 C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これは第一酸化物に異種元素を固溶させることにより結晶構造が強化され、充放電に伴う結晶構造の劣化が抑制されたためである。

[0081]

また比較電池 Y 2 ~比較電池 Y 4 と、比較電池 Y 6 及び比較電池 Y 7 との対比から、正極において、 LiMn_2O_4 に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を、また $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも 1 C容量維持率、0. 2 C容量維持率共に改善されることが判る。これはリチウムーマンガン系複合酸化物とリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う合剤全体の膨張収縮を抑制できたためである。

[0082]

また本発明電池Aと比較電池Y 6, Y 7 との対比から、L i M $n_{1.95}$ A $1_{0.05}$ O $_4$ とL i N i $_{0.6}$ C \circ $_{0.3}$ M $n_{0.1}$ O $_2$ を混合することにより1 C 容量維持率及び 0. 2 C 容量維持率が大きく改善され、また1 C 容量維持率と 0. 2 C 容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これはリチウムーマンガン系複合酸化物とリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物それぞれに異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物からなる活物質の電子状態が変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸

化物の粒子同志の接触が安定に維持されたためと考えられる。

[0083]

また比較電池Y1と比較電池Y2、Y5の対比から、正極において、第一酸化物である $LiMn_{1.95}Al_{0.05}O_4$ に第三酸化物である $LiCo_{0.9}Mg_{0.1}O_2$ を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも1C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これは第三酸化物の電子伝導性が第一酸化物よりも高く、また混合により活物質全体の電子状態が変化し、さらに電子伝導性が向上したためと考えられる。

[0084]

また比較電池 Y 6、 Y 7 と比較電池 Y 8、 Y 9 の対比から、正極において、L iMn_2O_4 とL $iNi_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1}O_2$ の混合物や、L $iMn_{1.95}Al_{0.05}O_4$ とL $iNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ の混合物にさらにL $iCo_{0.9}Mg_{0.1}O_2$ を混合することにより、1 C容量維持率及び O. 2 C容量維持率が大きく改善され、また 1 C容量維持率と O. 2 C容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これもまた上記と同様の理由によるものと考えられる。

[0085]

さらに、本発明電池Dと比較電池Y8、Y9の対比から、正極において、Li $^{Mn}_{1.95}^{A}$ 1 $_{0.05}^{O}$ 4 C L i N i 0.6 C 0 $^{0.3}$ M n 0.1 O 2 C L i C o 0.9 M 8 o 0.1 O 2 e 2 E L i C o 0.9 M 8 o 0.1 o 2 e 2

[0086]

上記の例では、異種元素を固溶させた第一酸化物として組成式L i M $n_{1.95}$ A $1_{0.05}$ O_4 の酸化物を用いたが、組成式L i χ M n_{2-y} M 1 y O_{4+z} (M 1 は A 1 、C o 、N i 、M g 、F e からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 \le x \le 1$. $2 \le 0 < y \le 0$. $1 \le 0$. $2 \le z \le 0$. 2) で表される

リチウムーマンガン系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られる ことを確認している。

[0087]

また、一方、上記の例では、異種元素を固溶させたリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物(第二酸化物)として組成式 $LiNi_{0.6}^{Co}O_{0.3}^{Mn}O_{0.1}^{O}O_{2}$ のものを用いたが、 $Li_{a}MO_{b}Ni_{c}Co_{d}O_{2}$ ($MO_{a}CO_{$

[0088]

また、一方、上記の例では、リチウムーコバルト系複合酸化物(第三酸化物) として組成式 $LiCo_{0.9}Mg_{0.1}O_2$ のものを用いたが、 $Li_eM3_fCo_{1-f}O_2$ (M3はA1、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の 元素であり、且つ0<e<1. 3、0 \le f \le 0. 4)で表されるリチウムーコバルト系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られることを確認している。

[0089]

<実験5>

この実験5では、正極材料における第一酸化物の含有比率を変化させて、電池 の特性を比較した。

[0.090]

実施例の本発明電池Dにおいて、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の重量混合比を10:45:45、20:40:40、80:10:10、90:5:5と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池E1~E4を作製した。そして、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図5に示す。

[0091]

この図5には、上記実験4で使用した電池D(第一酸化物の重量:第二酸化物

の重量:第三酸化物の重量=50:25:25)の結果も併記してある。

図5の結果から、上記混合物中のリチウムーマンガン系複合酸化物即ち第一酸化物の混合比が20~80重量%である場合に、1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは第一酸化物の混合比が上記の範囲にある場合に、サイクルの経過に伴う第一酸化物と、第二酸化物であるリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物の粒子同志の接触をより安定に維持できたためであると考えられる。

[0092]

<実験6>

この実験6では、正極材料における第二酸化物と第三酸化物の含有比率を変化 させて、電池の特性を比較した。

[0093]

- 実施例の本発明電池Dにおいて、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の重量混合比を50:3:47、50:5:45、50:45:5、50:47:3と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池F1~F4を作製した。そして、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図6に示す。

[0094]

この図6には、上記実験4で使用した電池D(第一酸化物の重量:第二酸化物の重量:第三酸化物の重量=50:25:25)の結果も併記してある。

図6の結果から、上記混合物中のリチウムーニッケルーコバルト系複合酸化物即ち第二酸化物と、リチウムーコバルト系複合酸化物即ち第三酸化物の混合比が重量比で90:10~10:90である場合に、1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは電子伝導性が向上した第一、第二酸化物の混合物からなる活物質に電子伝導性が高い第三酸化物を混合することにより、全体の電子状態がさらに変化したためと考えられる。

[0095]

<実験7>

この実験7では、正極材料における第三酸化物の平均粒径を変化させて、電池の特性を比較した。

[0096]

上述の本発明電池Dにおいて、第三酸化物を合成する際の粉砕工程を制御することにより、表4に示した粒径を有する活物質を得ること以外は上記実施例と同様にして、電池G1~G4を作製した。

[0.097]

【表4】

		第一酸化物の粒径	第二酸化物の粒径	第三酸化物の粒径
	電池G1	1 5 μ m	1 0 μ m	2 μ m
	電池G2	15μm	1 0 μ m	3 μ m
	電池D	1 5 μ m	1 0 μ m	10μm
	電池G3	1 5 μ m	1 0 μ m	1 5 μm
	電池G4	15μm	10μm	20μm

[0098]

そして、上記電池G1~G4を用いて、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を図7に示す。この図7には、上述した実験4で準備した本発明電池Dのデータも併せて示してある。

[0099]

図7の結果から、リチウムーコバルト系複合酸化物である第三酸化物の平均粒径が3~15μmの範囲にある場合に、特に、1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。

[0100]

特に第三酸化物の平均粒径が上記範囲に含まれている場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり、合剤全体の電子状態が変化し電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺されるため電池G2D、G3の特性が良好であると考えられる。

[0101]

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、サイクルに伴う負荷特性の低下がより 少ないリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明電池Aと比較電池の容量維持率を示す比較図である。

【図2】

電池Aと電池B1~B4の容量維持率を示す比較図である。

【図3】

電池Aと電池C1~C8の容量維持率を示す比較図である。

【図4】

本発明電池A及びDと比較電池の容量維持率を示す比較図である。

【図5】

電池Dと電池E1~E4の容量維持率を示す比較図である。

【図6】

電池Dと電池F1~F4の容量維持率を示す比較図である。

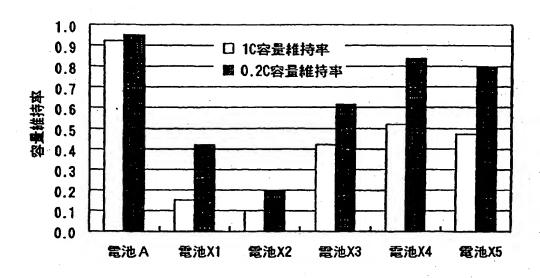
【図7】

電池Dと電池G1~G4の容量維持率を示す比較図である。

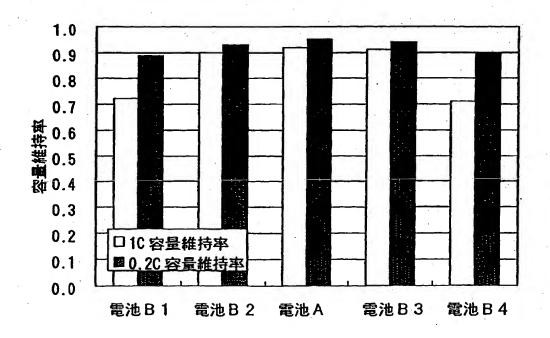
【書類名】

図面

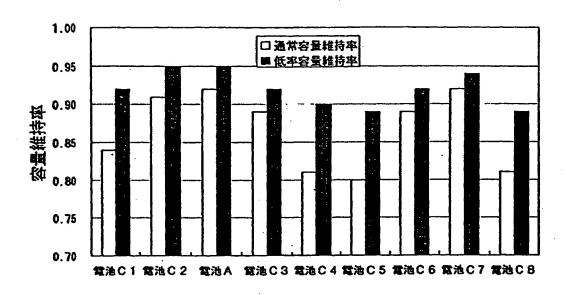
【図1】



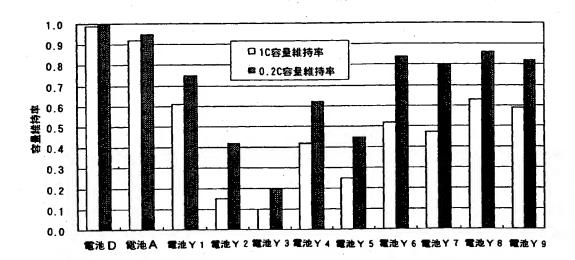
【図2】



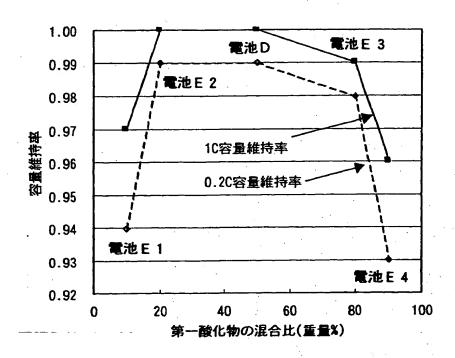
【図3】



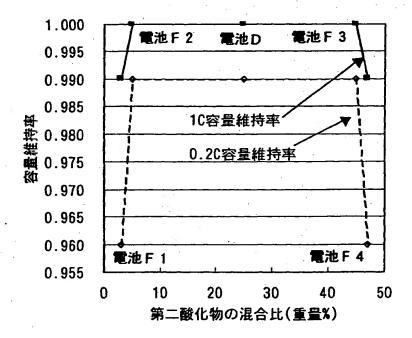
【図4】



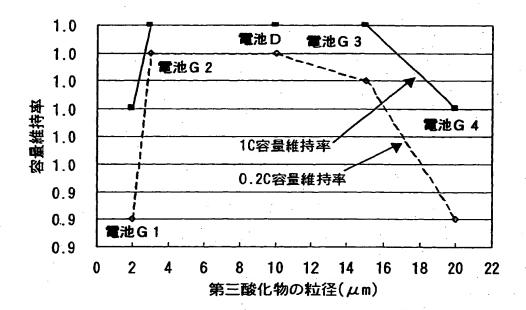
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 非水系電解液二次電池において、容量維持率が高くサイクル特性 の良好な正極活物質を提供する。

【解決手段】 リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

【選択図】 図1

出願入履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社